

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/083004 A1

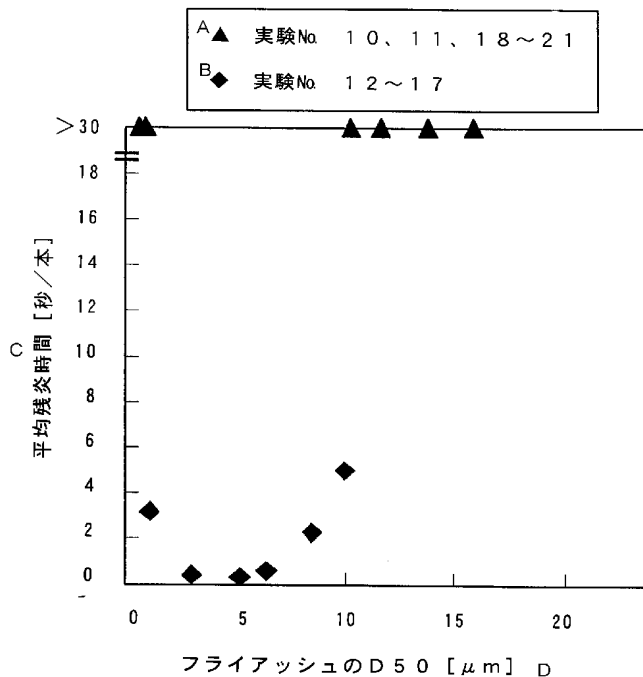
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 69/00, C08K 3/22, 3/30, 3/36  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002904  
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 23 日 (23.02.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2004-054142 2004 年 2 月 27 日 (27.02.2004) JP  
特願 2004-298861 2004 年 10 月 13 日 (13.10.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 曾山 誠 (SOYAMA, Makoto) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 井上 和彦 (INOUE, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 位地 正年 (IJI, Masatoshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物



(57) Abstract: Disclosed is a flame retardant resin composition which contains inorganic particles, preferably fly ash, containing a composite of silicon dioxide and aluminum oxide and having D50 of 1-10 μm as the inorganic particle component.

(57) 要約: 無機粒子として、二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体を含有し、D50が1～10 μmである無機粒子、好ましくはフライアッシュを含有する難燃性樹脂組成物が開示されている。

A SAMPLE NOS. 10, 11, 18-21  
B SAMPLE NOS. 12-17  
C AVERAGE AFTER FLAME TIME [SECOND/PIECE]  
D D50 OF FLY ASH [μm]

WO 2005/083004 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 難燃性樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、難燃性樹脂組成物及びそれを用いた難燃性成形材料又は成形品に関する。

### 背景技術

[0002] 電気・電子機器分野に用いられる樹脂組成物は、安全性の面から高度の難燃性が要求されるため、「難燃性樹脂」として広く研究開発が進められている。ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐熱性、電気的特性などを有するため、難燃性樹脂組成物の樹脂原料として盛んに研究されている材料である。

[0003] 今日、電気・電子機器分野に用いられる樹脂組成物はさらに高度な難燃性が要求され、ポリカーボネート系樹脂は各種難燃剤の添加により、難燃性のさらなる改善が図られている。

[0004] 従来の難燃剤としては、臭素系難燃剤、リン系難燃剤等が使用されているが、近年、ハロゲン原子を含まないで難燃性を達成することが要求されている。そのような状況下に、無機粒子をポリカーボネート系樹脂に微量配合して難燃性を改良する試みがされている。

[0005] 例えば、特開2004-010825号公報(特許文献1)は、芳香族ポリカーボネートにシリカ等の無機粒子を配合した難燃性樹脂組成物を開示している。具体的には、配合する無機粒子の形状を工夫することにより、芳香族ポリカーボネートの難燃性の向上を図っている。

[0006] また、特開2001-152030号公報(特許文献2)は、難燃剤を担持した無機多孔質体を粉砕して得た粒径が10〜100nmの粒子を含む難燃材料を開示している。具体的には、多孔質ガラス、或いは酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機材料を焼成した多孔質体に金属、金属塩、無機化合物から選ばれる添加剤(難燃剤)を担持させ、次いでこの多孔質の粒子をポリカーボネート、ポリプロピレン等の樹脂とともに2軸押出して、微粉化と複合化を同時に行ない、配合した難燃性樹脂材料である。ここでは

、この材料中では添加剤がよく分散され、難燃性が達成されるとしている。

特許文献1:特開2004-010825号公報

特許文献2:特開2001-152030号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、これら従来技術では高い水準の難燃性を安定的に実現することは、なお困難であった。つまり、ポリカーボネート系樹脂に無機粒子を配合することによって達成される難燃化は、従来のポリカーボネート系樹脂と比して難燃性に優れる傾向はあるものの、高度な難燃性を示す基準として知られるUL94試験(機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験)におけるV-0基準をクリアするには至らず、V-2基準のクリアも困難な状況であった。

[0008] ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂系においても、難燃効果を高めるための材料について種々検討されているが、いずれの組合せにおいても、十分な難燃性を安定的に実現することは困難であった。

[0009] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、優れた難燃性を有するポリカーボネート系樹脂組成物を安定的に得ることを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明によれば、ポリカーボネート系樹脂と無機粒子を含有する難燃性樹脂組成物において、無機粒子は、二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体からなる粒子を含むものであり、かつ、50%粒径(D50)が1-10 $\mu$ mであることを特徴とする難燃性樹脂組成物が提供される。さらに、本発明は、無機粒子が全組成物中に1-60質量%含まれている上記難燃性樹脂組成物である。

[0011] また、本発明によれば、無機粒子がフライアッシュである上記難燃性樹脂組成物が提供される。

[0012] 本発明における難燃性樹脂組成物は、ポリカーボネート系樹脂と無機粒子を含有するものであり、(i)無機粒子として少なくとも二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体を含むものを用いること、及び、(ii)該無機粒子の粒径を特定範囲に制御していることが特徴である。背景技術の項で説明したように、シリカ粒子やアルミナ粒子を樹

脂中に配合する技術はこれまでも検討された例があるが、二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体を含む粒子の使用については検討された例がなかった。本発明においては、このような複合体を含む無機粒子を用いることにより、二酸化珪素粒子単体、酸化アルミニウム粒子単体、あるいはこれらの単なる混合物では得られない、優れた難燃性を実現したものである。

[0013] 上記構成により難燃性が改善される理由は必ずしも明らかではないが、着火時において、上述のような特定の無機粒子がポリカーボネート系樹脂に作用し、燃焼しにくい構造体を形成することによると考えられる。

[0014] 本発明における無機粒子は、上記複合体を含有する粒子に加え、さらに、酸化アルミニウム粒子と、二酸化珪素粒子とを含むものとするのが好ましい。ここで使用する酸化アルミニウム粒子及び二酸化珪素粒子は、それぞれ酸化アルミニウム、二酸化珪素を主成分として含む粒子であり、他に微量成分を含んでいても良い。二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体の粒子、二酸化ケイ素粒子及び酸化アルミニウム粒子からなる無機粒子を用いることにより、樹脂組成物の難燃性がより向上する。その理由は必ずしも明らかではないが、ポリカーボネート系樹脂に対する無機粒子の作用がより確実に発揮されることによると推察される。

[0015] この無機粒子の好適な例として、フライアッシュがある。フライアッシュとは火力発電所で発生する燃焼灰の総称で、特に石炭を微粉炭燃焼方式で燃焼させる火力発電所などで生成される微粉末石炭灰のことである。例えば、特開2000-336254号公報には、熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的強度の改善を目的として、熱可塑性ポリエステル樹脂にフライアッシュを添加する技術が開示されている。この特開2000-336254号公報では、熱可塑性ポリエステル樹脂30-99質量部とフライアッシュ70-1質量部とからなるポリエステル樹脂組成物が開示されており、ここでいうフライアッシュの比表面積は $1000-8000\text{cm}^2/\text{g}$ であるとされている。

[0016] この2000-336254号公報に開示された、市販されているフライアッシュをはじめとする無機粒子は、D50が $10\mu\text{m}$ を超えているものである。なお、D50とは、質量百分率での積算値が50%となる点での粒度である。本発明においては、無機粒子のD50が分級処理などにより $10\mu\text{m}$ 以下に制御されているため、ポリカーボネート系樹脂

とこの無機粒子との相乗作用により、成形性の低下を抑制しつつ優れた難燃性を安定的に実現することが初めて可能になった。

### 発明の効果

- [0017] 本発明によれば、ポリカーボネート系樹脂と無機粒子を用いた難燃性樹脂組成物において、無機粒子として、少なくとも二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体を含むものを用いるとともに、無機粒子の粒径を特定範囲に制御しているため、優れた難燃性を安定的に実現することができる。

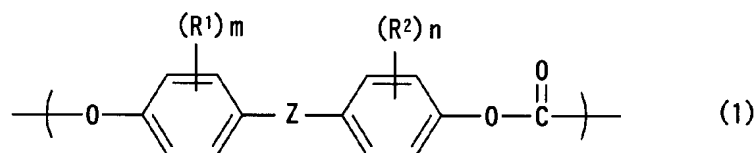
### 図面の簡単な説明

- [0018] [図1]フライアッシュのD50と難燃性の関係を示すグラフ図である。  
[図2]フライアッシュの配合量と難燃性の関係を示すグラフ図である。  
[図3]フライアッシュの粒度分布を表すグラフ図である(FA-A4)。  
[図4]フライアッシュの粒度分布を表すグラフ図である(FA-A5)。  
[図5]フライアッシュの粒度分布を表すグラフ図である(FA-A8)。  
[図6]フライアッシュの粒度分布を表すグラフ図である(FA-A9)。  
[図7]フライアッシュの粒度分布を表すグラフ図である(FA-A10)。  
[図8]フライアッシュの粒度分布を表すグラフ図である(FA-A11)。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、本発明の実施の形態について、さらに詳細に説明する。
- [0020] 本発明の難燃性樹脂組成物は、ポリカーボネート系樹脂に粒径が特定の範囲にある無機粒子を配合したものであり、無機粒子が二酸化珪素と酸化アルミの複合体を含むものであることを特徴とする。このような構成により、ポリカーボネート系樹脂組成物の難燃性が改善されるとともに、ポリカーボネート系樹脂の成形性も保たれている。
- [0021] 本発明におけるポリカーボネート系樹脂とは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含有する樹脂である。

[0022] [化1]



[式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリー  
ル基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 $m$ 及び $n$ は、それぞ  
れ0～4の整数である。Zは、単結合、炭素数1～6のアルキレン基又はアルキリデン  
基、炭素数5～20のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、フルオレニリデン  
基、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 若しくは $-\text{CO}-$ 結合を示す。]

ポリカーボネート系樹脂は、ジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホ  
スゲン法、ジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステ  
ルを反応させるエステル交換法等によって製造される重合体であり、代表的なものと  
して、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から製造された  
ポリカーボネート系樹脂がある。

[0023] ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、ビス(4-ヒドロキシ  
フェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ  
フェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェ  
ニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-  
ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-  
ブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパ  
ン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシア  
リール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-  
ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、  
4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジ  
フェニルエーテル等のジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフ  
ェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフ  
ェニルスルホキッド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキッド等  
のジヒドロキシジアリールスルホキッド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4

, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類などが挙げられる。

- [0024] これらは単独で又は2種類以上混合して使用されるが、ハロゲン置換基を有さない化合物を使用する方が、燃焼時にハロゲンを含むガスが環境へ排出されないのが好ましい。
- [0025] これらの他に、ピペラジン、ジピペリジルハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ハイドロキノン等を混合して使用してもよい。
- [0026] さらに、以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。3価以上のフェノール化合物としては、フロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス[4, 4-ジ(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン等が挙げられる。
- [0027] ポリカーボネート系樹脂は数平均分子量が10, 000〜100, 000であるものが好ましい。
- [0028] ポリカーボネート系樹脂の数平均分子量が10, 000以上であると、優れた機械的強度又は難燃性を有する樹脂組成物が安定的に得られる。また、ポリカーボネート系樹脂の数平均分子量が100, 000以下であると、樹脂組成物の粘度が適当な範囲となり、成形性が良好となる。
- [0029] 本発明のポリカーボネート系樹脂は、上記した原料から、必要に応じて分子量調節剤、触媒等を使用して、従来公知の方法により製造される。
- [0030] 本発明においては、ポリカーボネート系樹脂の含水率は、特に制限はないが、例えば1000ppm以下とすることが好ましい。含水率がこの範囲にあれば、樹脂組成物の製造安定性が向上する。
- [0031] ポリカーボネート系樹脂の含有量は、難燃性樹脂組成物の総量に対して、好ましくは10質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上であり、好ましくは99質量%以下、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下である。このような含有量とすることにより、無機粒子の作用とあいまって、



優れた難燃性が得られる。

- [0032] 本発明において使用する無機粒子とは、主として無機成分からなる粒子を意味し、微量の有機成分を含有する無機粒子も含まれる。
- [0033] 本発明で使用する無機粒子は、二酸化珪素と酸化アルミニウムの複合体を含有する粒子である。なお、二酸化珪素と酸化アルミニウムの複合体は、二酸化珪素の相及び酸化アルミニウムの相を含む粒子を意味する。その具体的態様としては、たとえば、珪素とアルミニウムとの複合酸化物を含む粒子、二酸化珪素粒子と酸化アルミニウム粒子とが融着した粒子などが挙げられる。
- [0034] このような構成の無機粒子を用いることにより、二酸化珪素粒子単体、酸化アルミニウム粒子単体、あるいはこれらの単なる混合物では得られない、優れた難燃性を実現することができる。
- [0035] 無機粒子は、上記複合体の粒子に加えて、酸化アルミニウム粒子及び二酸化珪素粒子を含むことが好ましい。このような複数の異なる種類の粒子を含む無機粒子を用いることにより、難燃性に優れる難燃性樹脂組成物を安定的に得ることができる。
- [0036] このような構成の無機粒子として、たとえば、珪素とアルミニウムの複合酸化物を含む粒子、シリカ粒子及びアルミナ粒子の混合物からなる無機粒子などが挙げられる。
- [0037] このような無機粒子であって、入手コストが安価なものとしては、特に限定するものではないが、例えば、フライアッシュを挙げることができる。
- [0038] ゴミ焼却炉などから得られる焼却灰は種々雑多なものを燃焼させ得られた燃焼灰であるのに対して、フライアッシュは火力発電所の石炭燃焼ボイラーで発生する石炭燃焼灰であるので、原材料の素性が明確であり、珪素及びアルミニウム以外の重金属等の含有がゴミ焼却炉で発生する燃焼灰に比べて少ない。また、重金属等の含有量を制御することもフライアッシュでは比較的容易である。したがって、樹脂組成物に充填材として添加したとき、フライアッシュは環境に悪影響を与えにくいという利点もある。
- [0039] また、本発明の難燃性樹脂組成物は、リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤等の難燃剤を配合していなくても、十分な難燃性を有している。リン系難燃剤やハロゲン系難燃剤を全く使用しないことは環境保護の観点からは好ましい。

- [0040] 本発明における無機粒子のD50は、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上である。また、このD50は、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以下である。
- [0041] D50が $1\ \mu\text{m}$ 以上である場合、樹脂組成物の難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形性の低下を抑制することもできる。さらに、無機粒子の飛散が抑制され、樹脂組成物の製造工程における作業性や取扱安定性が向上する。
- [0042] D50が $3\ \mu\text{m}$ 以上であると、樹脂組成物の難燃性が一層良好となる。また、無機粒子の飛散がさらに抑制され、樹脂組成物の製造工程における作業性や取扱安定性もさらに向上する。
- [0043] D50が $10\ \mu\text{m}$ 以下である場合、樹脂組成物の難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形性が低下するのを抑制できる。D50が $7\ \mu\text{m}$ 以下であると、燃焼時にポリカーボネート系樹脂の炭化がより促進され、その結果、樹脂組成物の難燃性が一層良好となる。
- [0044] また、本発明における無機粒子は、D50により規定される上記粒径条件を満たすことに加え、以下のように規定される粒径条件を満たすことが望ましい。
- [0045] 無機粒子は、粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以下である粒子を、好ましくは70累積% (数累積) 以上、より好ましくは90累積%以上含むものとするのが望ましい。粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以下である粒子の割合が、無機粒子全体を基準として、70累積% (数累積) 以上の場合には、難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形性の低下が抑制される。また、粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以下である粒子の割合が90累積%以上の場合には、樹脂組成物の難燃性がより一層良好になる。また、樹脂組成物の成形性の低下がさらに抑制される。
- [0046] 無機粒子の粒径は、樹脂組成物を用いて得られた成形品の電子顕微鏡による断面観察等の方法により測定することができる。
- [0047] 具体的には、透過型電子顕微鏡を用いて樹脂組成物の超薄切片を観察するか、あるいは走査型電子顕微鏡を用いて樹脂組成物の切出面を観察し、写真撮影を行い、その写真から樹脂組成物中における100個以上の粒子に対して個々の粒子径を計測する。なお、各粒子の粒径は、粒子の面積 $S$ を求め、 $(4S/\pi)^{1/2}$ から算出して求める。また、この無機粒子の粒径は、後述する光散乱法によって測定することも

でき、本質的に同等の値が得られる。

- [0048] また、本発明では、無機粒子中の全二酸化珪素の含有量が、無機粒子の総量に対し、44～85質量%であることが好ましく、また、全酸化アルミニウムの含有量が15～40質量%であることが好ましい。さらに、無機粒子に含まれる全二酸化珪素と全酸化アルミニウムの合計量が、無機粒子の総量に対し、60質量%以上であることが好ましい。そして、二酸化珪素と酸化アルミニウムが複合体として無機粒子に含まれていることが好ましい。例えば、フライアッシュでは二酸化珪素と酸化アルミニウムの複合体であるムライトが3～45質量%含まれている(環境技術協会・日本フライアッシュ協会、「石炭灰ハンドブック」、2000)。したがって、この点からも、フライアッシュが好ましいものである。
- [0049] 本発明において難燃性樹脂組成物中の無機粒子の含有量は、特に制限はないが、樹脂組成物全体に対し、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上である。また、無機粒子の含有量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。
- [0050] 無機粒子の含有量が1質量%以上であると、樹脂組成物の難燃性の向上効果が安定して得られる。また、樹脂組成物の成形性の低下を安定して抑制することができる。無機粒子の含有量が5質量%以上であると、樹脂組成物の難燃性の改善効果がより安定して得られる。そして、無機粒子の含有量が10質量%以上の場合には、樹脂組成物の難燃性がさらに良好となる。
- [0051] 無機粒子の含有量が65質量%以上であると射出成形が困難になりやすいが、60質量%以下では、樹脂組成物の射出成形性が良好となり、また、樹脂組成物の難燃性も良好となる。無機粒子の含有量が50質量%以下であると、樹脂組成物中の樹脂成分又は無機粒子の割合が適度となるため、難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形がより一層容易になる。無機粒子の含有量が40質量%以下の場合には、樹脂組成物の難燃性がさらに良好となり、樹脂組成物の成形性がさらに良好になる。
- [0052] 本発明では、無機粒子としてフライアッシュ(以下、適宜「FA」と略す)を用いることが好ましい。
- [0053] FAとは、石炭を微粉炭燃焼方式で燃焼させる火力発電所などにおいて集塵機で

捕集される微粉末の石炭燃焼灰のことである。

[0054] FAは、典型的には、下記成分を有している。

(a) 二酸化珪素: 44〜80質量%。

(b) 酸化アルミニウム: 15〜40質量%。

(c) その他の成分: 酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )等。

[0055] 本発明で使用するFAにおいて、二酸化珪素(シリカ:  $\text{SiO}_2$ )の含有量は、好ましくは44質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上である。また、好ましくは85質量%以下であり、より好ましくは75質量%以下である。二酸化珪素の含有量がこの範囲内にあると、ポリカーボネート系樹脂組成物との相乗作用により、樹脂組成物の難燃性向上効果が安定して得られる。

[0056] 一方、酸化アルミニウム(アルミナ:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の含有量は、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは15質量%以上である。また、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である。酸化アルミニウムの含有量がこの範囲内にあると、ポリカーボネート系樹脂組成物との相乗作用により、樹脂組成物の難燃性向上効果が安定して得られる。

[0057] 本発明で使用するFAでは、二酸化珪素と酸化アルミニウムの合計含有量は、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上である。また、二酸化珪素と酸化アルミニウムとの合計含有量は、好ましくは99質量%以下であり、より好ましくは95質量%以下である。二酸化珪素と酸化アルミニウムとの合計含有量がこの範囲内にあると、ポリカーボネート系樹脂組成物との相乗作用により、樹脂組成物の難燃性向上効果が安定して得られる。

[0058] FA中では、二酸化珪素及び酸化アルミニウムは、一部は複合酸化物を形成し、一部は粒子中で二酸化珪素の相と酸化アルミニウムの相からなる多相構造を有する粒子を形成している。

[0059] なお、FA中の酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )及び酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )は、二酸化珪素及び酸化アルミニウムが上記範囲にある限り、樹脂組成物の難燃性や成形性などを特に低下させることはない。FAはこれ

ら酸化物以外にも微量の重金属等の成分を含有するが、ゴミ焼却炉などから得られる焼却灰に比べると重金属等の濃度は低い。これは、焼却灰が種々雑多なものを燃焼させ得られた燃焼灰であるのに対して、FAが火力発電所の石炭燃焼灰であることに因る。

[0060] また、原材料の素性が明確であるので、重金属等の含有量を制御することもFAでは比較的容易である。微量の重金属等の溶出防止対策を施すことで、樹脂組成物及びその成形品の環境への影響リスクをさらに低減することができる。

[0061] また、FAは電子顕微鏡で見ると大部分の粒子が球形をしている。このため、FAを用いると、樹脂組成物の成形加工時における成形性の低下を抑制しつつ難燃性の向上を図ることができる。

[0062] FAは火力発電所などで大量に発生し、大部分が産業廃棄物となっているのが現状であるため、調達コストが安いという利点がある。そのため、難燃性を有する樹脂組成物の製造コストも低減することができる。

[0063] 図3は、後記表1に示したFAの1例(A4)の粒度分布を表すグラフである。

[0064] このFA-A4は、D50が $3.9\mu\text{m}$ であり、粒径 $20\mu\text{m}$ 以下である粒子が97累積%であり、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上である粒子が96累積%である。また、粒径 $1.5\mu\text{m}$ 付近と粒径 $6.0\mu\text{m}$ 付近に、2つの粒度分布のピークがある特徴的な分布(バイモーダルな分布)を有している。

[0065] このように、粒度分布のピークが2つあるFAを含む場合には、樹脂組成物の難燃性が安定して良好になる。また、樹脂組成物の成形性の低下が安定して抑制される。

[0066] 市販のFAは、通常、D50が $10\mu\text{m}$ を超えているので、本発明には直接使用することはできないので、分級処理等により粒径制御したものをを用いることが好ましい。これにより、ポリカーボネート系樹脂と無機粒子との相乗作用が顕著となり、優れた難燃性を安定して実現することができる。また、樹脂組成物の成形性も良好に維持される。

[0067] なお、無機粒子の粒径制御の方法としては、特定の目開きのふるいを用いた分級処理、気流分級装置を用いた分級処理等がある。

- [0068] FA等の無機粒子を含有する樹脂組成物では、使用環境又は使用方法によっては、該樹脂組成物を使用した成形物から微量の重金属等が溶出する可能性もある。なお、本発明において、「重金属等」とは、6価クロム、鉛、水銀などの重金属及びセレン、ヒ素などの有害元素を合わせたものである。
- [0069] 本願発明の難燃性樹脂組成物においては、無機粒子としてFAを用いる場合に、樹脂組成物の各種物性や外観を低下させない範囲で、微量の重金属等が溶出するのを防止する対策を施してもよい。
- [0070] 重金属等の溶出防止対策として、樹脂組成物に溶出防止剤を添加する方法、樹脂組成物成形品の表面に溶出防止機能を有する膜を形成する(例えば、溶出防止剤を含有した塗料を塗装する)方法等を取り得る。
- [0071] 溶出防止対策を行うことにより、FAの原材料である石炭の種類やFA製造時の燃焼条件などに因って重金属等の含有量が多少ばらついた場合でも、重金属等の溶出を確実に抑制することができる。また、重金属等の含有量に因らずにFAを使用できるので、火力発電所の副生成物であるFAを資源としてより有効に利用できる。
- [0072] 重金属等の溶出防止対策としては、溶出防止剤を樹脂組成物に添加する方法が簡便でかつ長期使用においても効果的である。
- [0073] この重金属等の溶出防止剤としては、無機化合物の吸着剤や還元剤、またイオン交換樹脂などが挙げられる。
- [0074] 無機化合物の吸着剤や還元剤としては、例えば硫酸第一鉄や硫酸第二鉄、シュベルトマナイト、チオ硫酸ナトリウム、ハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイトなどが挙げられ、特に好ましくは、硫酸第一鉄及びシュベルトマナイトである。
- [0075] またイオン交換樹脂としては、キレート樹脂、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂などが挙げられる。
- [0076] これらの溶出防止剤の効果としては、吸着剤が鉄等の金属の含水酸化物などの吸着体を樹脂内で形成して重金属等を吸着すること、あるいは、還元剤が重金属等を還元し、不溶化することなどである。さらに、還元剤と吸着剤の併用によって、重金属等が還元され、より吸着されやすくなる場合がある。このため、吸着剤と還元剤を混合して用いてもよい。

- [0077] 溶出防止剤は、硫酸第一鉄・一水塩のような水分を含有する薬剤であることが多いため、過剰に添加すると、樹脂組成物を射出成形する時に水分が蒸発し、成形体外観に銀色の筋(以下、「シルバー」という。)の発生や、溶出防止剤に起因する変色が発生するなど成形品の意匠性の低下を引き起こす場合がある。
- [0078] このため、溶出防止剤の添加量は、樹脂組成物中で多くても2質量%未満とすることが好ましく、より好適には1質量%以下とすることが望ましい。
- [0079] なお、無機粒子としてFAを使用するときは、溶出防止剤は、FAに対して相対質量比で1/1000以上、特に好ましくは、1/100以上であるときに重金属等の溶出防止の効果がある。例えば、樹脂組成物がFA10質量%を含有する場合には、溶出防止剤は0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上を、2質量%未満において配合することが望ましく、それにより、シルバー等の外観不良の発生を抑制でき、重金属等の溶出も防止できる。
- [0080] 樹脂組成物成形品の表面に溶出防止機能を有する膜を形成する場合、撥水性又は水分透過防止性の膜で成形品表面をコートする方法が取り得る。撥水性の膜としては特に限定しないが、例えばフッ素樹脂系のものが利用できる。溶出防止剤と併用すると、重金属等の溶出防止により効果的である。
- [0081] 本発明においては、ポリカーボネート系樹脂及び無機粒子を含有する樹脂組成物に、さらに樹脂組成物中で繊維構造(フィブリル状構造)を形成する繊維形成型の含フッ素ポリマーを配合することが好ましい。繊維形成型の含フッ素ポリマーを配合することにより、燃焼時のドリップ現象を防止することが可能となる。
- [0082] 繊維形成型の含フッ素ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体(たとえば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等)、部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート等が挙げられる。
- [0083] また、繊維形成型の含フッ素ポリマーとして、ファインパウダー状のフルオロポリマー、フルオロポリマーの水性ディスパー、粉体状のフルオロポリマー/アクリロニトリルスチレン共重合体混合物、粉体状のフルオロポリマー/ポリメチルメタクリレート混合物などの様々な形態のフルオロポリマーを用いることができる。

- [0084] 繊維形成型の含フッ素ポリマーの配合量は、難燃性樹脂組成物全体を基準として、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上が適当である。また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.8質量%以下が適当である。
- [0085] 含フッ素ポリマーの配合量が0.05質量%以上であると、燃焼時のドリッピング防止効果が安定して得られる。また、含フッ素ポリマーの配合量が0.1質量%以上であると、樹脂組成物の難燃性が一層良好となる。
- [0086] また、含フッ素ポリマーの配合量が5質量%以下であると、樹脂中に分散しやすいため、ポリカーボネート系樹脂と均一に混合することが容易となり、難燃性を有する樹脂組成物の安定生産が可能となる。また、含フッ素ポリマーの配合量が1質量%以下であると、難燃性が一層良好となる。含フッ素ポリマーの配合量が0.8質量%以下であると、樹脂組成物の難燃性がより一層良好となる。
- [0087] FAをはじめとする二酸化珪素及び酸化アルミニウムを含む粒子を含む無機粒子の配合により、ポリカーボネート系樹脂を含む樹脂組成物が難燃性を発現する要因としては、以下を推察する。
- [0088] ポリカーボネート系樹脂は化学構造中にカーボネート結合を有し、カーボネート結合中の酸素と無機粒子の表面水酸基とが水素結合を形成することにより、耐熱安定化する。特定の粒径範囲にある無機粒子では、ポリカーボネート系樹脂との水素結合を形成する割合が増大し、燃焼時に無機粒子とポリカーボネート系樹脂の複合物を形成し易くなり、炭化を促進するため、難燃性が著しく向上する。
- [0089] さらに、無機粒子中の二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体がポリカーボネート系樹脂に対し、難燃触媒として特異的に働くと考えられる。特に、FAを使用したときには、初期燃焼中に成形品表面の有機成分が揮発し、表面が高濃度のFA又はポリカーボネートとFAとの複合物となることも、難燃化に寄与していると考えられる。
- [0090] さらに、本発明において、難燃性樹脂組成物の効果を損なわない範囲で、樹脂組成物に各種の熱安定剤、酸化防止剤、着色剤、蛍光増白剤、充填材、離型剤、軟化材、帯電防止剤、可塑剤、分散剤等の添加剤、衝撃性改良材、他のポリマーなどを配合しても良い。さらに、FA等の無機粒子はシラン系カップリン剤、チタネート系カッ



プリング剤などで表面処理していてもよい。

- [0091] 熱安定剤としては、例えば、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素リチウム等の硫酸水素金属塩、硫酸アルミニウム等の硫酸金属塩などが挙げられる。これらは、通常0〜0.5質量%の範囲で用いられる。
- [0092] 充填材としては、例えば、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、タルク粉、クレイ粉、マイカ、チタン酸カリウムウィスカー、ワラストナイト粉等が挙げられる。
- [0093] 衝撃性改良材としては、たとえばガラス繊維、有機繊維、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、コアシェル型のメチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・スチレン共重合体、エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン系ゴム等が挙げられる。特にガラス繊維は衝撃改良材としての機能に優れる。
- [0094] 可塑剤としては、例えば、トリメリット酸系エステル、ピロメリット酸系エステル、ポリカーボネートジオール、トリメチロールプロパントリベンゾエート、ジペンタエリスリトール、ポリカプロラクトン、p-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル等が挙げられる。
- [0095] 分散剤としては、例えば、オレフィン-マレイン酸コポリマー、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ナフタレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0096] 必要に応じて他の難燃剤が添加でき、リン系難燃剤、金属水酸化物やホウ酸塩などの吸熱剤、メラミン類などの窒素化合物、シリコーン系難燃剤、各種金属塩などの炭化促進剤、さらにハロゲン系難燃剤等が挙げられる。
- [0097] 本発明において、樹脂組成物の製造方法は、特に制限はなく、タンブラー、リボンブレンダー、バンバリーミキサー、ニーダー等の公知の混合機による混合や、単軸押出機、二軸押出機等の公知の押出機による熔融混練が挙げられる。
- [0098] 例えば、樹脂成分などのペレット状成分からなる原材料混合物と、FAなどを含む無機粒子などのパウダー状成分からなる原材料混合物と、をそれぞれ別途に予備混合したものを調製し、それぞれの原料混合物を独立して押出機に供給し、熔融混練を行う方法、それぞれの原料成分を独立して押出機に供給し熔融混練を行う方法等が例示できる。

- [0099] さらに、無機粒子を有機溶媒や熔融させた樹脂などに分散させたマスターバッチを予めミキサーなどの混合機を用いて製造し、このマスターバッチを樹脂組成物の成形加工時に配合して樹脂組成物を得ることもできる。
- [0100] 特に、無機粒子の粒径が小さい場合には、マスターバッチを製造することで、無機粒子の飛散を抑制し、作業性又は取扱安定性を向上させることができるため、有効な製造方法である。
- [0101] 熔融混練では、押出機は押出機のシリンダー設定値を200〜400℃、好ましくは220〜350℃、さらに好ましくは230〜300℃としてもよい。また、押出機スクリュウ回転数を30〜700rpm、好ましくは80〜500rpmとし、さらに好ましくは100〜300rpmとすることができる。
- [0102] 押出機内の平均滞留時間を10〜150秒、好ましくは20〜100秒、さらに好ましくは30〜60秒として熔融混練を行うことができる。熔融樹脂組成物の温度は好ましくは250〜300℃の範囲とし、混練中に樹脂組成物に過剰の加熱を与えないように配慮しながら熔融混練を行うことができる。熔融混練した樹脂組成物は、押出機先端に取り付けられたダイよりストランドとして押し出され、ペレタイズされて樹脂組成物のペレットが得られる。
- [0103] そして、難燃性樹脂組成物の製造において、熔融混練と同時に脱揮を行うこともできる。脱揮とは、押出機に取り付けられたベントロを通じて、熔融混練工程で生じる揮発成分を、大気圧開放あるいは減圧により除去することを意味する。
- [0104] こうして得られた難燃性樹脂組成物のペレットは、優れた難燃性を有するため、電気・電子機器用途、建材用途、自動車部品用途、日用品用途、医療用途、農業用途、玩具、娯楽用品などの成形品を成形するための難燃性成形材料として用いることができる。
- [0105] また、本発明においては、上記の難燃性樹脂組成物を含有する難燃性成形材料を提供する。
- [0106] なお、本明細書において、難燃性樹脂成形材料とは、高温酸化雰囲気においても、樹脂組成物の燃焼が抑制される性質を有する樹脂成形材料を意味する。例えば、難燃性樹脂組成物からなる樹脂組成物ペレットなどが代表例である。

- [0107] 本発明における難燃性樹脂組成物は、難燃性を向上させる組成物として有用である。この難燃性樹脂組成物を、適宜、熱可塑性樹脂等に配合し、難燃性成形材料を得ることができる。つまり、本発明の難燃性成形材料は、上記の難燃性樹脂組成物のみからなる材料であってよいが、熔融流動性等の成形性及び、耐衝撃性等の機械的特性をさらに改良する目的で、ポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂を含有していてもよい。
- [0108] このような熱可塑性樹脂としては、たとえば、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム等のポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ゴム変性重合体、ポリアクリル酸エステル系樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・スチレン共重合体とこれのアクリルゴム変成物、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエン系ゴム(EPDM)・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー等から選ばれる1種をもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0109] これらの熱可塑性樹脂の中では、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、ポリアクリル酸ブチル等が好ましい。
- [0110] 本発明において、難燃性成形材料中の本発明の難燃性樹脂組成物の割合は、特に制限はないが、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上であり、また、好ましくは99質量%以下、より好ましくは85質量%以下、さらに好ましくは70質量%以下である。
- [0111] 上記難燃性樹脂組成物の割合が10質量%以上の場合には、難燃性成形材料の成形性の低下を抑制しつつ難燃性向上効果が安定して認められる。また、上記難燃性樹脂組成物の割合が30質量%以上の場合には、難燃性と成形性とのバランスが良好なものとなる。さらに、上記難燃性樹脂組成物の割合が60質量%以上の場合には、難燃性と成形性とのバランスがさらに良好となる。
- [0112] また、上記難燃性樹脂組成物の割合が99質量%以下の場合には、難燃性成形材料の機械的強度又は成形性の面で優れる傾向がある。また、上記難燃性樹脂組成

物の割合が85質量%以下の場合には、難燃性と機械的強度とのバランスが良好となる。さらに、この割合が70質量%以下の場合には、難燃性と機械的強度と成形性とのバランスがさらに良好となる。

[0113] また、本発明においては、上記の難燃性樹脂組成物を含有する成形品を提供できる。このような構成により、難燃性に優れる成形品が得られる。また、成形品の成形性の低下を抑制することができる。

[0114] 上記難燃性成形材料を成形する方法としては、特に制限はなく、公知の射出成形法、ガスアシスト成形法、押出成形法、ブロー成形法、射出・圧縮成形法等を用いることができる。

[0115] このような方法により得られた成形品は、優れた難燃性を有するため、電気・電子機器用途、建材用途、自動車部品用途、日用品用途、医療用途、農業用途、玩具、娯楽用品などに用いることができる。特に、優れた難燃性が要求される電気・電子機器の筐体に好適に用いられる。

[0116] 以上、本発明の構成について説明したが、これらの構成を任意に組み合わせたものも本発明の態様として有用である。

## 実施例

[0117] 以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0118] (1)粒度分布の測定方法

無機粒子の粒度分布は、MICRO TRAC社製の粒度分布測定装置“D. H. S 9200PRO FRAタイプ”を用い、以下の条件で光散乱法により測定した。

分散媒 : 2質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液(屈折率1.33)

測定時間: 20秒、3回

前処理 : 分散媒30mlに試料約20mgを入れ、超音波(20kHz、300kW)で3分間分散処理し、該分散液を測定セルに入れ、純水で濃度0.1g/lになるように調整する。

[0119] (2)使用原料

(2-1)熱可塑性樹脂

PC :ポリカーボネート系樹脂(住友ダウ(株)製、商品名;カリバー301-22(質量平均分子量47000、数平均分子量27000))。

PET:ポリエチレンテレフタレート(東洋紡績(株)製、商品名;PETMAX RE554)

。

PBT:ポリブチレンテレフタレート(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、商品名;ノバデュラン 5010R5)。

PP :ポリプロピレン(住友化学(株)製、商品名;AH561)。

Ny :6-ナイロン(東レ(株)製、商品名;アミランCM1017)。

[0120] (2-2)無機粒子

FA:フライアッシュ。下記表1に示す製品を用いた。

[0121] [表1]

FA	入手先	粒径 20 $\mu\text{m}$ 以下 の割合	D50 $\mu\text{m}$	体積 平均 粒径	含有量 (質量%)			粒径 分布 の図
		質量%		$\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合体	
A1	A5 の分級品	—	0.6	0.6	63.7	20.6	有り	—
A2	A5 の分級品	—	0.9	0.9	63.7	20.6	有り	—
A3	A5 分級品	—	1.2	1.1	63.7	20.6	有り	—
A4	四電ビシネス産業	97	3.9	3.2	72.1	17.2	有り	図 3
A5	四電ビシネス産業	96	5.0	5.2	63.7	20.6	有り	図 4
A6	四電ビシネス産業	—	6.4	6.4	54.2	26.4	有り	—
A7	中部テクノ	—	8.0	8.4	68.1	23.5	有り	—
A8	九州電力	71	9.9	9.9	69.3	19.0	有り	図 5
A9	四電ビシネス産業	69	10.7	10.2	70.1	19.2	有り	図 6
A10	電発コルテック&マリン	68	11.6	11.6	54.0	25.9	有り	図 7
A11	中部テクノ	63	13.0	13.8	62.8	23.1	有り	図 8
A12	北陸電力	—	14.0	15.9	62.1	21.3	有り	—

[0122] 表1に記載のFAの一部について、その粒度分布の測定結果を図3〜8に示した。

[0123] なお、FA-A4〜A7はJIS A6201(1999)のフライアッシュI種に相当し、難燃性の実現に好適であり、FA-A8〜A12は同フライアッシュII種(標準品)に相当し、粒径が比較的大きい。

[0124] なお、FA-A8は、フライアッシュII種品であるが、D50が9.9 $\mu\text{m}$ と小さいため、難燃性の向上効果が得られている。

[0125] また、元素分析などにより、ここに示したFAは、二酸化珪素及び酸化アルミニウム

の複合体である粒子、主として二酸化珪素からなる粒子及び主として酸化アルミニウムからなる粒子を含むことを確認している。なお、試料によるが、二酸化珪素と酸化アルミニウムの複合体であるムライトの含有量は3〜44質量%であった。

S : 球状二酸化珪素(電気化学工業(株)製、商品名;FB3SCC、平均粒子径3.2  $\mu\text{m}$ )。

HS: 破碎二酸化珪素(電気化学工業(株)製、商品名;FS3CC、平均粒子径3.2  $\mu\text{m}$ )。

Al: 球状酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名;CB-A05S、平均粒子径2.9  $\mu\text{m}$ )。

[0126] (2-3) 繊維形成型の含フッ素ポリマー

PTFE: ポリテトラフルオロエチレン(ダイキン社製、商品名;ポリフロンFA-500、繊維形成型の含フッ素ポリマー)。

[0127] (2-4) 溶出防止剤

FD-1:  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (硫酸第一鉄・一水和物) (富士チタン(株)製、商品名;FD-1)。

SW : シュベルトマナイト(ソフィア社製、商品名;Asre-S、化学式; $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \leq x \leq 1.75$ ))。

[0128] (3) 樹脂組成物、樹脂成形品の作製

ポリカーボネート系樹脂(カリバー 301-22)とFAを、シリンダー温度が280°Cに設定された連続混練押出機((株)KCK製 KCK80X2-35VVEX(7))に供給し、溶融剪断下において混練押し出しし、次いで、水中で冷却固化した後、ペレット状に切断した。

[0129] 得られた樹脂組成物のペレットを120°Cで4時間、乾燥した後、20トンの射出成形機(東芝機械(株)製 EC20P-0.4A)を用いて、シリンダー温度:280°C、金型設定温度:80°Cの条件で成形して、上記樹脂組成物の難燃性評価用試験片(125mm×13mm×1.6mm)、酸素指数評価用試験片(125mm×6.5mm×3.0mm)及び曲げ試験評価用試験片(125mm×12.7mm×3.2mm)を作製した。

[0130] 但し、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ

プロピレン (PP) 及び6-ナイロン (Ny) を含む樹脂組成物に関しては、混練及び射出共にシリンダー温度を260℃とした。

[0131] (4) 各種評価

(4-1) 難燃性評価

難燃性評価の評価指数の一種である酸素指数は、射出成形により得られた酸素指数評価用試験片 (125mm×6.5mm×3.0mm) について、JIS K-7201 (ISO 4589) に準じて測定した。

[0132] 難燃性評価のうちUL94試験については、射出成形により得られた難燃性評価用試験片 (125mm×13mm×1.6mm) を温度23℃、湿度50%の恒温室の中で48時間放置し、アンダーライタース・ラボラトリーズが定めているUL94試験 (機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験) に準拠した難燃性の評価にて行った。

[0133] UL94試験とは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を10秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、以下の表2に示すクラスに分けられている。

[0134] [表2]

基 準	V - 0	V - 1	V - 2
接炎後の残炎時間 (第 1 回目、第 2 回目共に)	≤ 10 秒	≤ 30 秒	≤ 30 秒
5 個の試料に対する 10 回の総残炎時間	≤ 50 秒	≤ 250 秒	≤ 250 秒
第 2 回目の接炎後の残炎及び赤化時間	≤ 30 秒	≤ 30 秒	≤ 60 秒
固定用クランプの位置まで燃焼する試料	なし	なし	なし
ドリップによる綿の着火	なし	なし	あり

[0135] なお、上記分類以外の燃焼形態をとる場合は、notV-2と分類した。ちなみに、難燃性が良好な順から並べると、V-0、V-1、(V-2及びnotV-2)となる。

[0136] 上に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の、試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる綿の着火とは、試験片の下端から約300mm下にある標識用の綿が、試験片からの滴下物 (ドリップ) によって着火されるかどうかによって決定される。

[0137] (4-2) 機械的強度の評価

機械的強度については、射出成形により得られた曲げ試験評価用試験片 (125m

m×12.7mm×3.2mm)について、ASTM C-256に準じて曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

[0138] (4-3)成形性の評価

成形性の評価指標として、得られた樹脂組成物の溶融流動特性を測定した。溶融流動特性の測定は、樹脂組成物を120℃で4時間乾燥してから、20トンの射出成形機(東芝機械製EC20P-0.4A)を用いて、シリンダー温度:280℃、金型設定温度:80℃、射出圧力:1600kgf/cm<sup>2</sup>、厚み1mmの条件でスパイラルフローを測定して、以下の基準で評価した。

○:溶融流動特性に優れている。

△:溶融流動特性が不十分である。

×:溶融流動特性が悪い。

[0139] 実験例1(酸素指数による難燃性及び成形性)

PCに対し、FA-A5(D50=5.0μm)を表3に示す組成で配合した難燃性樹脂組成物を作製し、酸素指数評価用試験片により酸素指数を測定した。これらの組成物の成形性も調べた。評価結果を表3に示す。なお、参考のため、PC自体の酸素指数及び成形性も示した。

[0140] [表3]

実験 No.	組 成				評価結果	
	P C	無機粒子			酸素指数	成 形 性
	質量%	種別	D50(μm)	質量%	%	
1	100	—	—	—	2.5	○
2	99.5	FA-A5	5.0	0.5	2.5	○
3	99	FA-A5	5.0	1	2.6	○
4	97	FA-A5	5.0	3	2.8	○
5	70	FA-A5	5.0	30	3.6	○
6	40	FA-A5	5.0	60	4.2	○
7	35	FA-A5	5.0	65	—	×

[0141] 実験例2(FAのD50と難燃性検討)

PCに対し、PTFE及びFAを表4に示す組成で配合した難燃性樹脂組成物を作製し、UL94の難燃性及び平均残炎時間を評価した。また、この組成物の成形性も調



べた。その結果を表4に示す。また、D50と平均残炎時間の関係を図1に示す。なお、参考のために、PC自体の結果も示した。

[0142] [表4]

実験 No.	組 成					評価結果		
	P C	P T F E	無機粒子			難燃性	平均残 炎時間	成 形 性
	質量%	質量%	種別	D50 ( $\mu$ m)	質量%	1.6mm	秒/本	
8	100	0	—	—	—	V-2	Drip	○
9	99.5	0.5	—	—	—	NotV-2	>30	○
10	69.5	0.5	FA-A1	0.6	30	NotV-2	>30	△
11	69.5	0.5	FA-A2	0.9	30	NotV-2	>30	△
12	69.5	0.5	FA-A3	1.2	30	V-0	3.2	○
13	69.5	0.5	FA-A4	3.9	30	V-0	0.4	○
14	69.5	0.5	FA-A5	5.0	30	V-0	0.3	○
15	69.5	0.5	FA-A6	6.4	30	V-0	0.6	○
16	69.5	0.5	FA-A7	8.0	30	V-0	2.3	○
17	69.5	0.5	FA-A8	9.9	30	V-0	5.0	○
18	69.5	0.5	FA-A9	10.7	30	NotV-2	>30	△
19	69.5	0.5	FA-A10	11.6	30	NotV-2	>30	△
20	69.5	0.5	FA-A11	13.0	30	NotV-2	>30	△
21	69.5	0.5	FA-A12	14.0	30	NotV-2	>30	△

[0143] 表4及び図1の結果から明らかなように、D50が1〜10  $\mu$ mの範囲にあるFAをポリカーボネート系樹脂に配合した樹脂組成物(実験ナンバー12〜17)は優れた難燃性及び成形性を有している。すなわち、D50が1〜10  $\mu$ mであるFAを配合した場合には、FAの分散性が良好となり樹脂組成物の難燃性が向上すると考えられる。また、D50が3〜7  $\mu$ mの範囲にあるFAをポリカーボネート系樹脂に配合した樹脂組成物の成形品(実験ナンバー13〜15)は、難燃性が著しく向上している。すなわち、D50が3〜7  $\mu$ mであるFAをポリカーボネート系樹脂に配合した場合には、FAの分散性がさらに良好となり、樹脂組成物の難燃性がさらに向上すると考えられる。

[0144] 一方、表4及び図1に明らかなように、D50が1〜10  $\mu$ mの範囲外であるFAの配合(実験ナンバー10〜11、18〜21)では、ポリカーボネート系樹脂自体よりも難燃性の低下が見られる。

[0145] 実験例3(FA配合量と難燃性及び曲げ物性)

PCに対し、PTFE及びFA-A5を表5に示す組成で配合した難燃性組成物を作製

し、UL94の難燃性及び平均残炎時間を評価した。また、この組成物の曲げ物性及び成形性も調べた。その結果を表5に示す。また、FAの配合量と平均残炎時間の関係を図2に示す。

[0146] [表5]

実験 No.	組 成			評価結果				
	PC	PTFE	FA-A5	難燃性	平均残炎時間	曲げ強度	曲げ弾性率	成形性
	質量%	質量%	質量%	1.6mm	秒/本	M P a	M P a	
22	95.5	0.5	4	Not V-2	>30	102	2798	○
23	94.5	0.5	5	V-0	6.7	103	2825	○
24	89.5	0.5	10	V-0	1.2	103	3140	○
25	79.5	0.5	20	V-0	1.0	101	3563	○
26	69.5	0.5	30	V-0	0.6	97	4014	○
27	59.5	0.5	40	V-0	0.8	75	5094	○
28	49.5	0.5	50	V-0	4.8	75	5211	○
29	46.5	0.5	53	Not V-2	>30	50	5431	△

[0147] 表5及び図2の結果から明らかなように、所定粒子径のFAを5〜50質量%の割合でポリカーボネート系樹脂に配合した樹脂組成物(実験ナンバー23〜28)は難燃性が著しく向上している。すなわち、FAを5〜50質量%となるようにポリカーボネート系樹脂に配合した場合、樹脂組成物中の樹脂成分又はFAの比率が適度となるため、難燃性が向上すると考えられる。

[0148] 実験例4(無機粒子の違いによる難燃性の評価)

PC69.5質量%、PTFE0.5質量%及び表6に示す無機粒子30質量%からなる難燃性樹脂組成物を作成し、難燃性を評価した。結果を表6に示す。

[0149] [表6]

実験 No.	組 成					評価結果	
	PC	PTFE	無機粒子			難燃性 1.6mm	平均残炎時間
	質量%	質量%	種別	D50( $\mu$ m)	質量%		秒/本
30	69.5	0.5	FA-A5	5.0	30	V-0	0.6
31	69.5	0.5	S	3.0	30	V-1	22.6
32	69.5	0.5	HS	3.0	30	Not V-2	>30
33	69.5	0.5	A1	2.9	30	V-1	19.7
34	69.5	0.5	S	3.0	15	V-1	20.5
			A1	2.9	15		

[0150] 表6から明らかなように、FAを用いた場合(実験ナンバー30)は、二酸化珪素(S、HS)や酸化アルミニウム(Al)を用いた場合に比べ、難燃性の改善効果が著しい。すなわち、FAは、二酸化珪素のみからなる粒子(S、HS)や、酸化アルミニウムのみからなる粒子(Al)には含まれない、二酸化珪素及び酸化アルミニウムを含む複合体を含む無機粒子だからである。

[0151] 実験例5(樹脂の違いによる難燃性の比較)

表7に示す熱可塑性樹脂にPTFE0.5質量%とFA-A5を、表7に示す組成で配合して難燃性樹脂組成物を作成し、難燃性を評価した。結果を表7に示す。

[0152] [表7]

実験 No	組 成				評価結果	
	熱可塑性樹脂		P T F E	F A - A 5	難燃性	平均残炎時間
	種別	質量%	質量%	質量%	1.6mm	秒/本
35	PC	99.5	0.5	0	Not V-2	>30
36	PC	69.5	0.5	30	V-0	0.6
37	PET	99.5	0.5	0	Not V-2	>30
38	PET	69.5	0.5	30	Not V-2	>30
39	PBT	99.5	0.5	0	Not V-2	>30
40	PBT	69.5	0.5	30	Not V-2	>30
41	PP	99.5	0.5	0	Not V-2	>30
42	PP	69.5	0.5	30	Not V-2	>30
43	Ny	99.5	0.5	0	Not V-2	>30
44	Ny	69.5	0.5	30	Not V-2	>30

[0153] 表7から明らかなように、他の熱可塑性樹脂としてポリエチレンテレフタレート(PET)(実験ナンバー37、38)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)(実験ナンバー39、40)、ポリプロピレン(PP)(実験ナンバー41、42)あるいは6-ナイロン(Ny)(実験ナンバー43、44)を用いた樹脂組成物にあつては、FAによる難燃性の改善効果が見られない。

[0154] そのため、難燃性の改善効果は、ポリカーボネート系樹脂と、特定の粒径のFAをはじめとする二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体を含む粒子を含む無機粒子との組合せによる相乗作用により得られる特有な効果であることがわかる。

[0155] このように、ポリカーボネート系樹脂と、特定の粒径のFAをはじめとする二酸化珪素及び酸化アルミニウムを含む複合体を含む無機粒子を含む樹脂組成物によれば

、高度な難燃性を有し、さらに熔融流動性又は環境調和性に優れるポリカーボネート系の難燃性樹脂組成物、それを用いる難燃性成形材料又は成形品を低コストで提供できる。

[0156] すなわち、本発明において、成形性の低下を抑制しつつ難燃性が向上した難燃性樹脂組成物が提供され、特に無機粒子のD50が3〜7  $\mu\text{m}$ にある場合、難燃性、成形性、機械的特性等のバランスに優れた難燃性樹脂組成物が提供される。

[0157] 実験例6(溶出防止剤による重金属等の溶出防止性評価)

PC、PTFE、FA-A5及び溶出防止剤(硫酸第一鉄・一水和物又はシュベルトマナイト)を表8に示す量を使用し、難燃性樹脂組成物を作成し、難燃性を評価した。また、難燃性評価用試験片を作製したときにその外観を目視により観察しシルバーの発生の有無とその程度を調べた(外観特性)。結果を表8に示す。さらに、該樹脂組成物を環境庁告示46号(土壤環境基準に係る溶出試験)に準拠する重金属等の溶出試験により、溶出金属量を定量した。重金属等の溶出試験の結果を表9に示す。なお、参考のため、FA-A5の重金属等の含有量を表10に示す。

[0158] 外観特性の評価

外観特性は、下記基準で評価した。

○:シルバーがほとんど観察されない。

△:シルバーがわずかに観察される。

×:シルバーが観察される。

[0159] 重金属等の溶出試験方法(土壤環境基準に係る溶出試験(環境庁告示46号)に準拠)

サンプル:所定量のペレットをとり、石臼式の押出機(KCK製、吐出量:8kg/h)を用い混練温度280℃で混練物を作成し、次いで凍結粉碎した後、非金属製のふるい(目開き2mm)を通過させて得る。なお、ペレットの粒径が2mm以下のものはそのまま使用する。

[0160] 溶出液の調製:試料(単位g)と溶媒(純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が5.8〜6.3となるようにしたもの)(単位ml)を、全液量が500ml以上となるように、重量体積比10%の割合で混合する。

[0161] 溶出方法:調製した測定液を常温常圧で振とう機(予め振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4〜5cmに調整したもの)を用いて、6時間連続して振とうする。

[0162] 溶出量測定:上記の操作で得られる試料液を10〜30分静置した後、毎分約3000回転で20分間遠心分離し、上澄み液を孔径0.45  $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過してろ液を取り、得られた検液に含有される六価クロム、ヒ素、セレン、鉛及び水銀を、ICP発光分析又は原子吸光分析により溶出量を測定する。

[0163] [表8]

実験 No.	配合組成						難燃性 1.6mm	平均殘 炎時間 秒／本	外觀 特性
	PC	PTFE	FA-A5	溶出防止剤					
	質量%	質量%	質量%	種別	質量%	対FA量			
45	69.5	0.5	30.0	—	0	0	V-0	0.6	○
46	69.47	0.5	30.0	FD-1	0.03	1/1000	V-0	0.5	○
47	69.45	0.5	30.0	FD-1	0.05	1/600	V-0	0.5	○
48	69.2	0.5	30.0	FD-1	0.3	1/100	V-0	0.5	○
49	68.5	0.5	30.0	FD-1	1	1/30	V-0	0.5	○
50	68.0	0.5	30.0	FD-1	1.5	1/20	V-0	0.5	△
51	67.5	0.5	30.0	FD-1	2	1/15	V-0	1.5	×
52	69.47	0.5	30.0	SW	0.03	1/1000	V-0	0.5	○
53	69.45	0.5	30.0	SW	0.05	1/600	V-0	0.5	○
54	69.2	0.5	30.0	SW	0.3	1/100	V-0	0.5	○
55	68.5	0.5	30.0	SW	1	1/30	V-0	0.5	○
56	68.0	0.5	30.0	SW	1.5	1/20	V-0	0.5	△
57	67.5	0.5	30.0	SW	2	1/15	V-0	1.5	×

[0164] [表9]

実験 No.	溶出防止剤		重金属等溶出試験 (mg/L)				
	種別	対FA量	Cr(VI)	As	Se	Pb	Hg
45	—	0	0.01	0.004	0.003	<0.005	<0.0005
46	FD-1	1/1000	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
47	FD-1	1/600	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
48	FD-1	1/100	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
49	FD-1	1/30	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
50	FD-1	1/20	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
51	FD-1	1/15	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
52	SW	1/1000	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
53	SW	1/600	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
54	SW	1/100	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
55	SW	1/30	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
56	SW	1/20	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005
57	SW	1/15	<0.01	<0.001	<0.001	<0.005	<0.0005

[0165] [表10]

分析項目	F A - A 5 中の含有量	
	p p m	
全クロム化合物	2 . 4	( C r 金属として)
ヒ素及びその化合物	1 2	( A s 元素として)
セレン及びその化合物	1 1	( S e 元素として)
鉛及びその化合物	7 3	( P b 金属として)
総水銀	0 . 2 8	( H g 金属として)

[0166] 表9から明らかなように、ポリカーボネート系樹脂と、特定の粒径のFAを含む無機粒子とを含む樹脂組成物(実験ナンバー45)によれば、溶出試験にて重金属等である六価クロム、ヒ素及びセレンを微量に溶出するが、溶出防止剤として硫酸第一鉄・一水和物やシュベルトマナイトをFAに対し1／1000以上の量で配合することにより、高度な難燃性を維持しつつ重金属等の溶出を抑制することができる。また、表8に見られるように、樹脂組成物中に溶出防止剤を2.0質量%未満、好ましくは1.5質量%未満で配合すれば、成形時におけるシルバーの発生がないため、製造される成形品の外観特性が向上する。

[0167] 以上、本発明を実施例に基づいて説明した。この実施例はあくまで例示であり、種々の変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

[0168] これら実施例では、二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体を含む無機粒子として、FAを無機粒子として用いたが、木等を燃焼させて得られる灰、シリカ・アルミナ複合粒子等も、本発明に特定する組成、粒径等を備えていれば使用可能である。

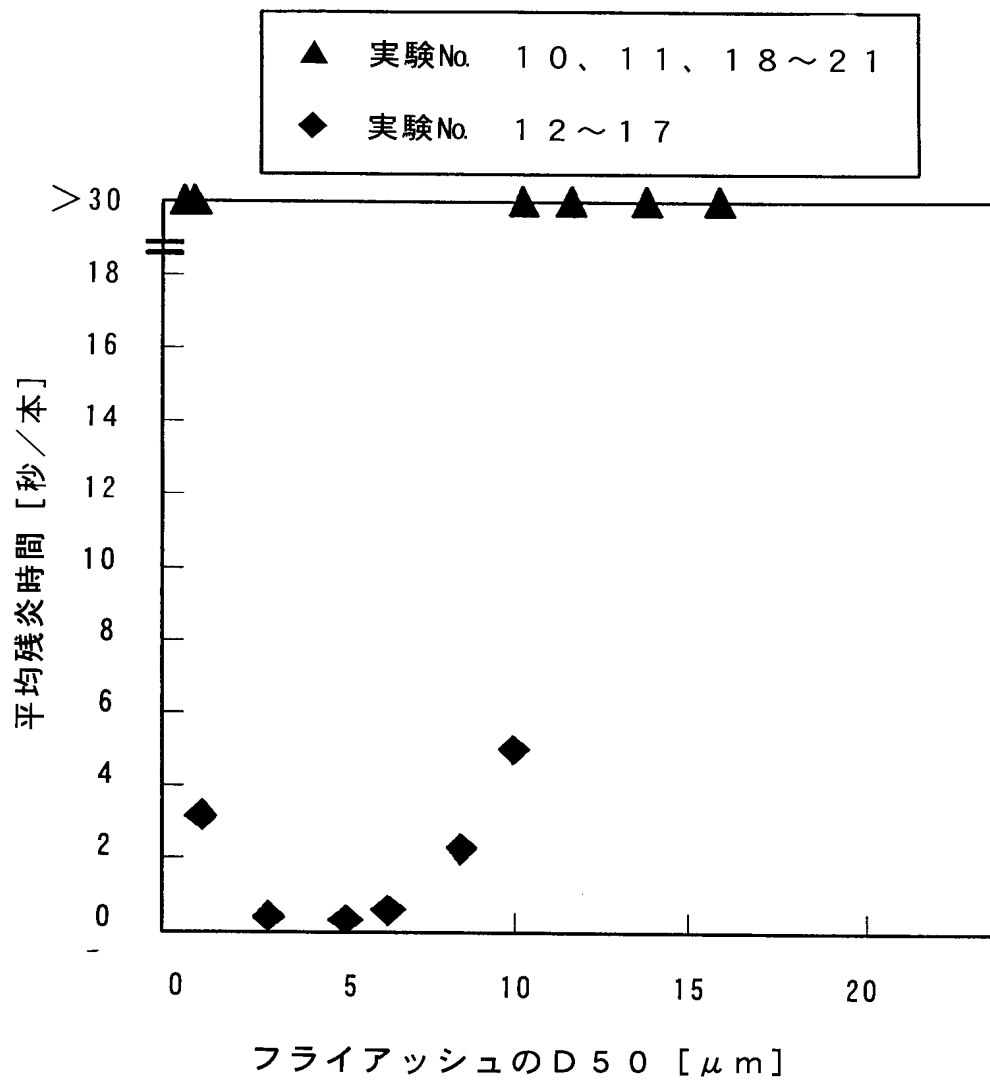
#### 産業上の利用可能性

[0169] 本発明の難燃性樹脂組成物は、極めて優れた難燃特性を有しているので、難燃性が必要な用途、特に電気・電子機器の筐体に有用である。

## 請求の範囲

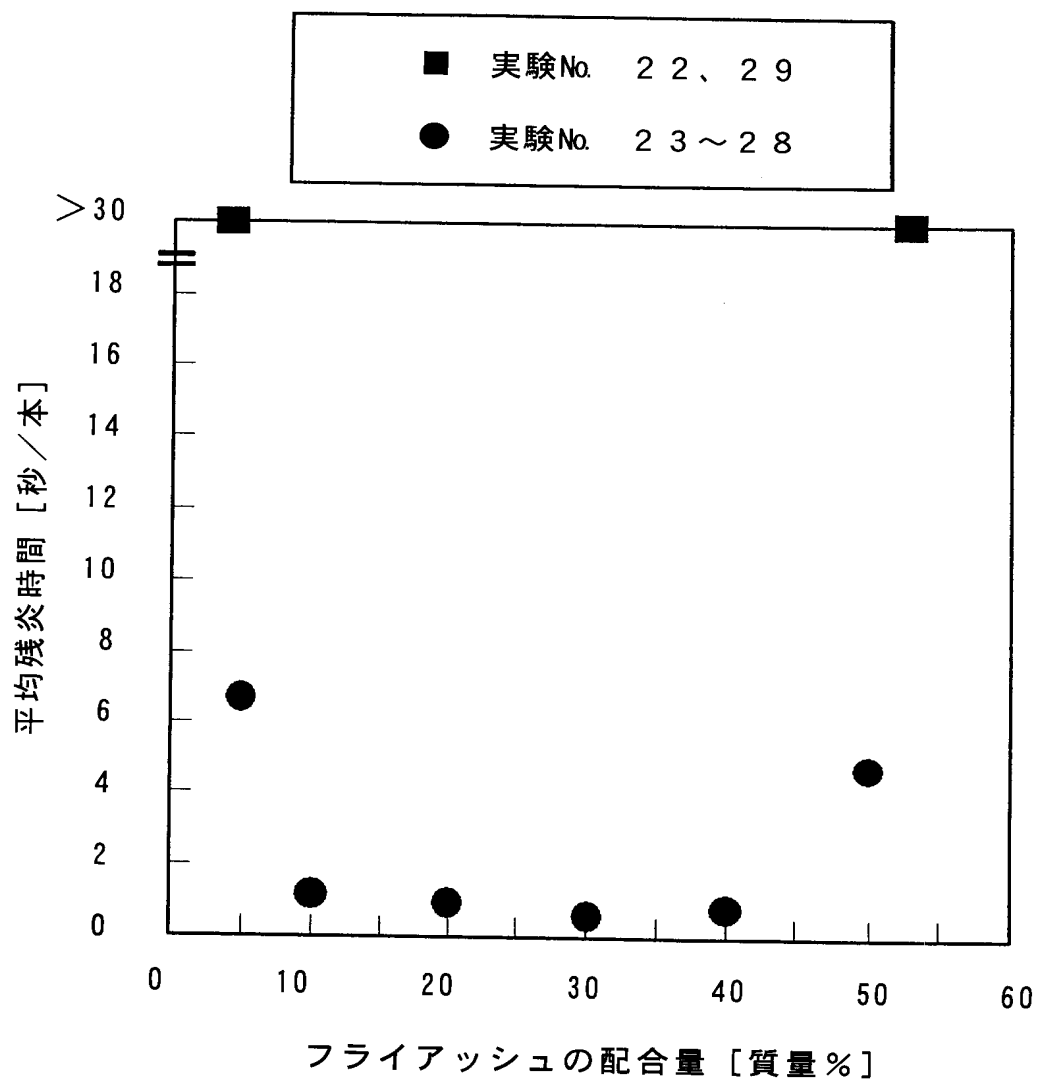
- [1] ポリカーボネート系樹脂と無機粒子を含有する難燃性樹脂組成物において、  
無機粒子は、二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体からなる粒子を含むものであり、かつ、50%粒径(D50)が1〜10  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。
- [2] 無機粒子が、全組成物中に、1〜60質量%含まれている請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。
- [3] 無機粒子が、二酸化珪素及び酸化アルミニウムの複合体からなる粒子に加えて、酸化アルミニウム粒子及び二酸化珪素粒子を含むものである請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。
- [4] 無機粒子がフライアッシュである請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。
- [5] 無機粒子内の成分の溶出を防止する溶出防止剤を含む請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。
- [6] 溶出防止剤が、無機粒子内の成分を吸着する吸着剤又はイオン交換樹脂である請求項5に記載の難燃性樹脂組成物。
- [7] 無機粒子内の成分の溶出を防止する溶出防止剤が、硫酸第一鉄・一水和物及びシュベルトマナイトから選ばれる請求項5に記載の難燃性樹脂組成物。
- [8] 無機粒子が、粒径20  $\mu\text{m}$ 以下の粒子を70質量%以上含んでいる請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。
- [9] 無機粒子が、全二酸化珪素44〜85質量%及び全酸化アルミニウム15〜40質量%を含む請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。
- [10] 無機粒子中の全二酸化珪素及び全酸化アルミニウムの合計量が、全無機粒子中60質量%以上である請求項9に記載の難燃性樹脂組成物。
- [11] さらに、繊維形成型の含フッ素ポリマーを、全難燃性樹脂組成物を基準として、0.05〜5質量%を含む請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。
- [12] 請求項1〜11のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物を含有する難燃性成形材料。
- [13] 請求項1〜11のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物を成形してなる成形品。

[図1]

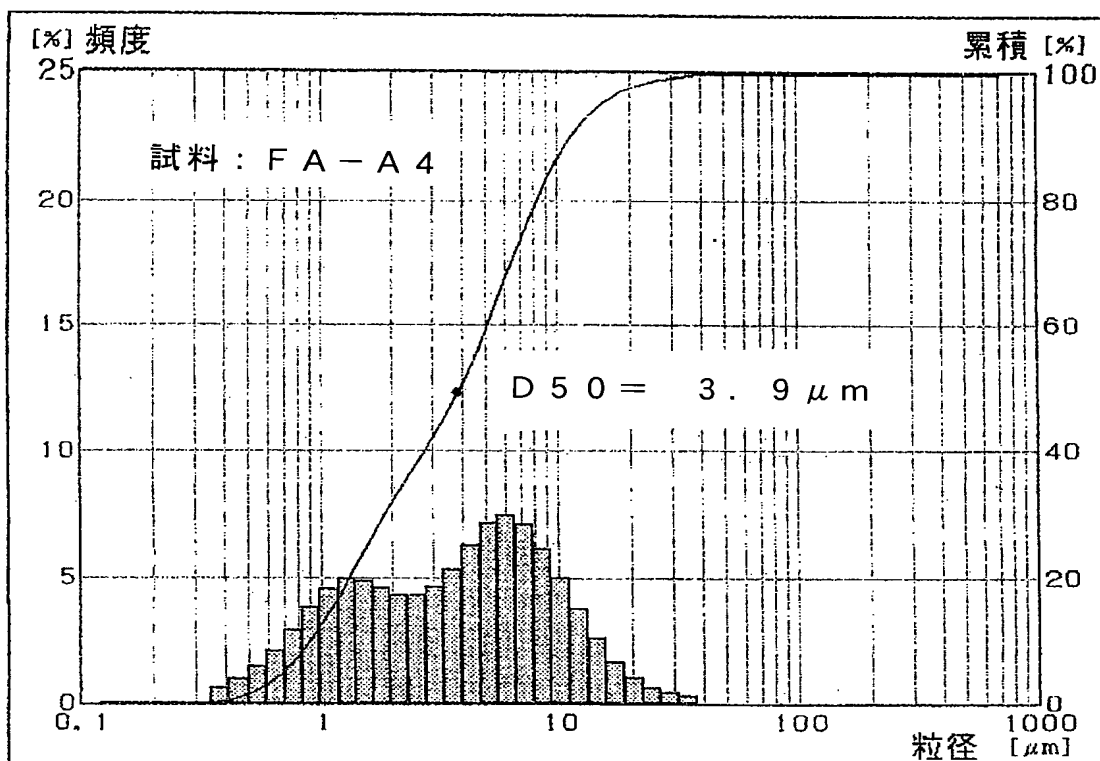




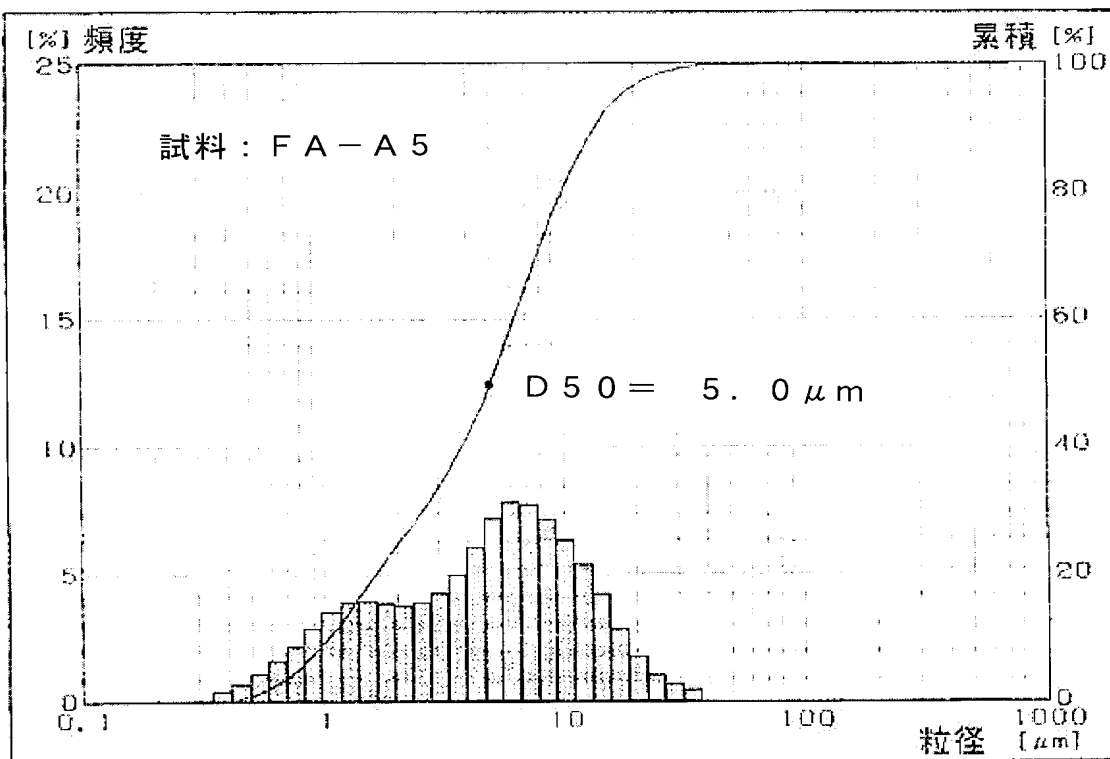
[図2]



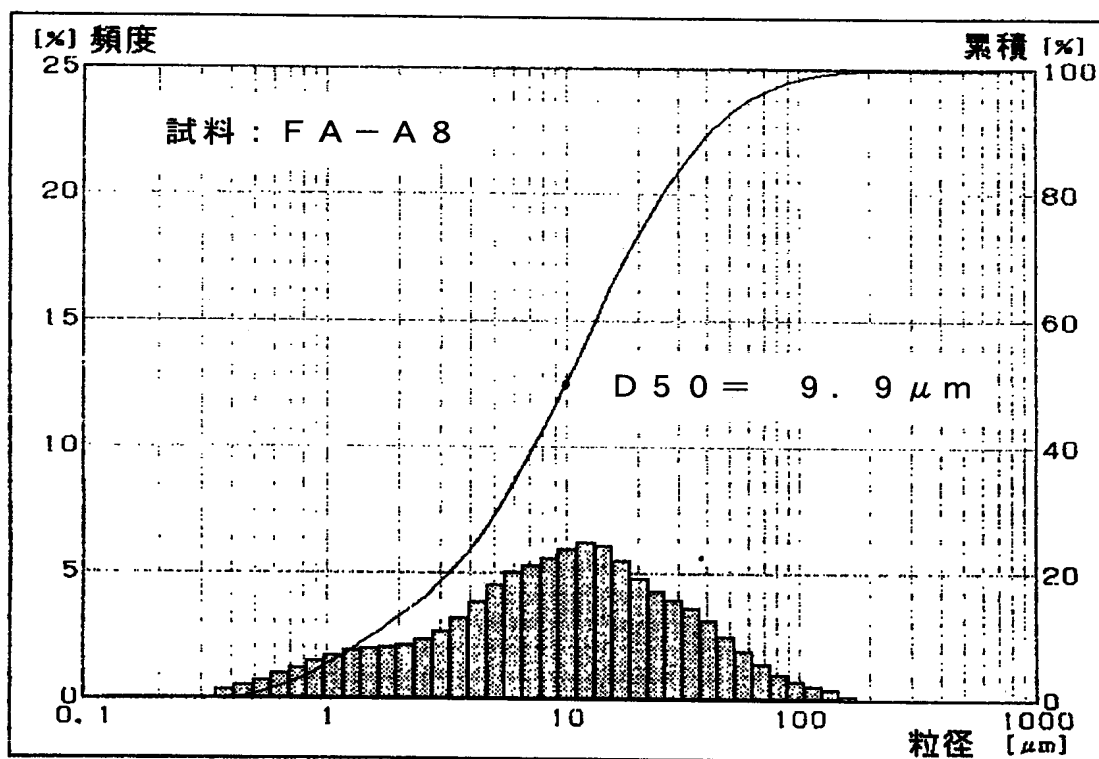
[図3]



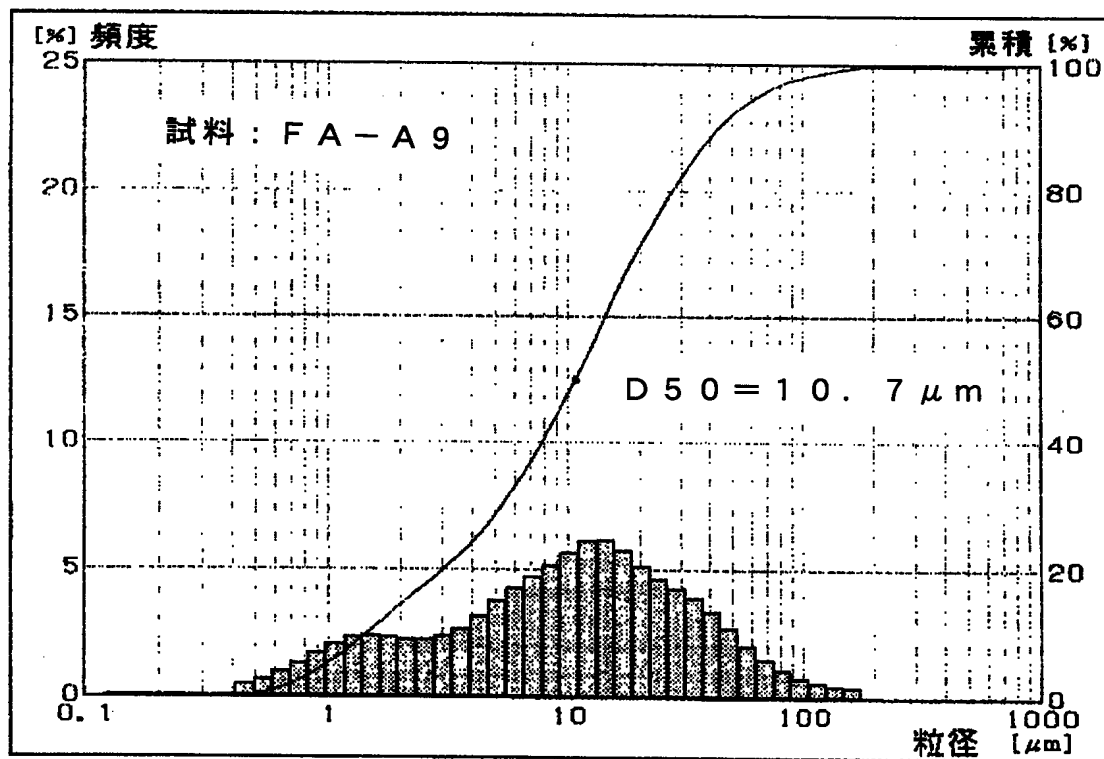
[図4]



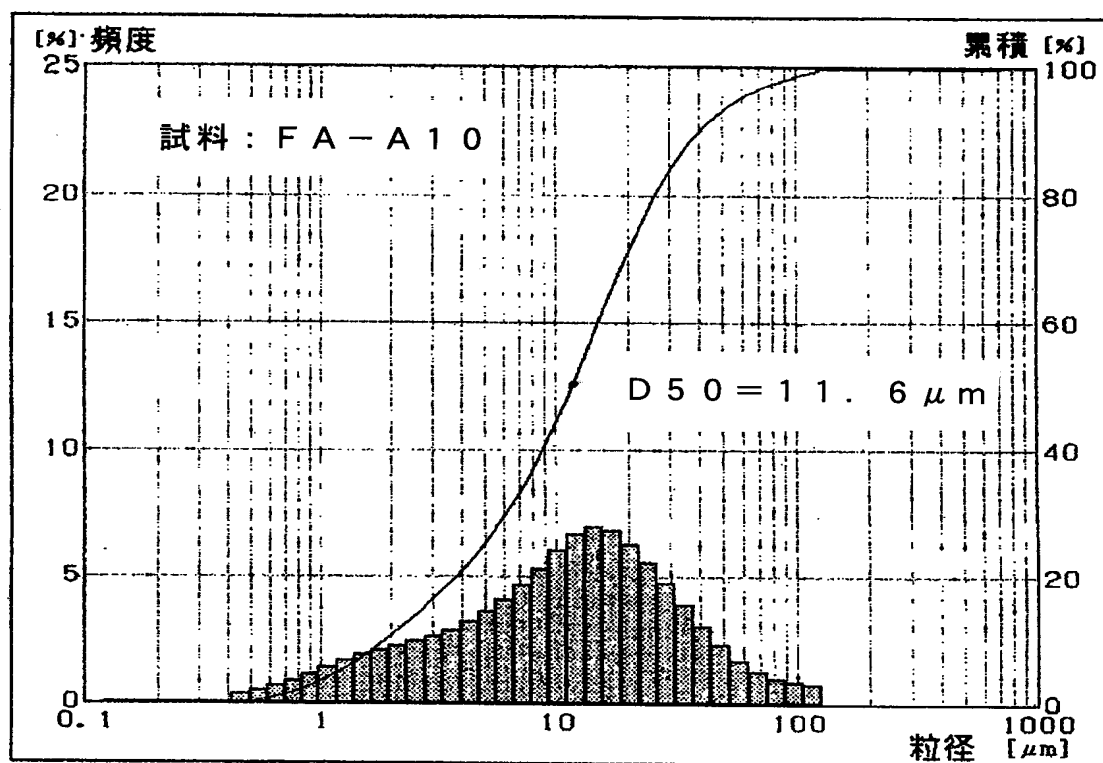
[図5]



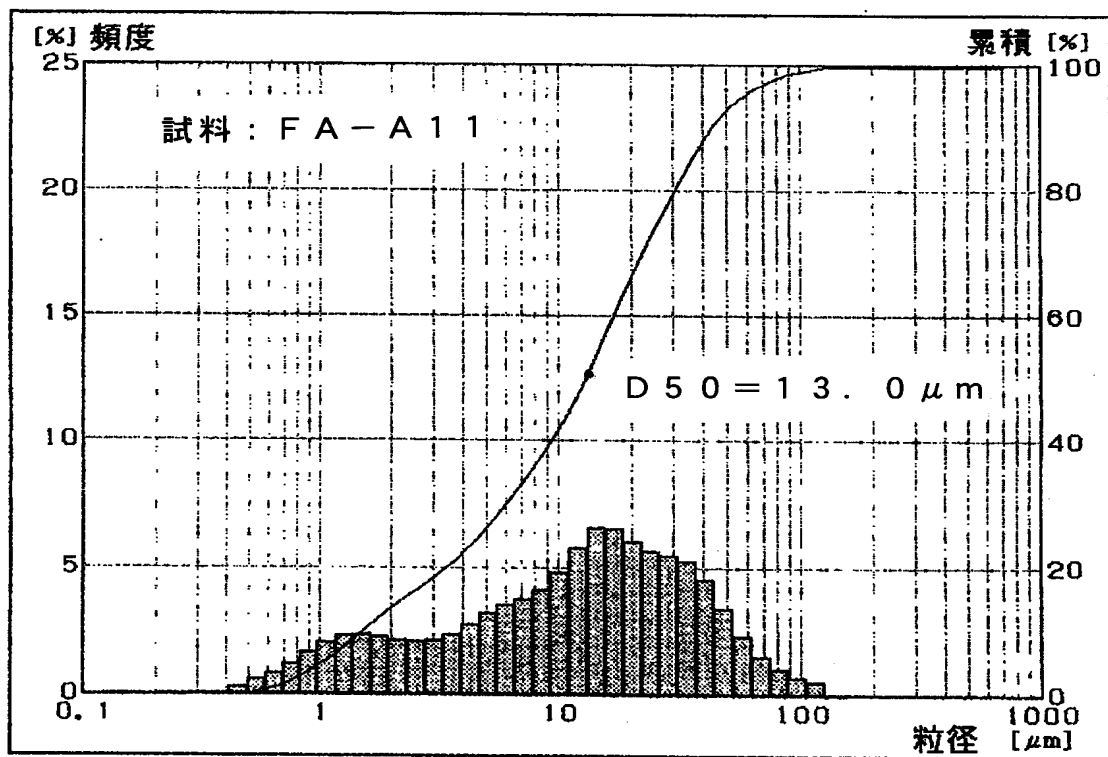
[図6]



[図7]



[図8]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002904

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L69/00, C08K3/22, C08K3/30, C08K3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-43641 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claim 1; Par. Nos. [0010], [0014], [0046] (Family: none)	1-13
A	US 6379797 B1 (TOHOKU MUNEKATA CO., LTD.), 30 April, 2002 (30.04.02), Claims, 1, 11; column 2, line 61 to column 3, line 12 & JP 2000-230123 A Claims 1, 6; Par. No. [0004] & EP 1026131 A1	1-13
A	JP 8-104775 A (Kanebo, Ltd.), 23 April, 1996 (23.04.96), Claim 1; Par. Nos. [0007], [0009] (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 March, 2005 (09.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00、C08K 3/22、C08K 3/30、C08K 3/36

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-43641 A (積水化学工業株式会社) 2004.02.12、【請求項1】、段落【0010】、【0014】、【0046】 (ファミリーなし)	1-13
A	US 6379797 B1 (TOHOKU MUNEKATA CO. LTD.) 2002.04.30、請求項1、請求項11、第2欄第61行-第3欄第12行 & JP 2000-230123 A、【請求項1】、【請求項6】、段落【0004】 & EP 1026131 A1	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.03.2005

国際調査報告の発送日

22.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-104775 A (鐘紡株式会社) 1996. 04. 23、【請求項1】、段落【0007】、【0009】 (ファミリーなし)	1-13